



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.02.1999 Patentblatt 1999/07

(51) Int. Cl.⁶: **B01D 53/94, F01N 3/20**

(21) Anmeldenummer: **98111235.2**

(22) Anmeldetag: **18.06.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
MAN Nutzfahrzeuge Aktiengesellschaft
80976 München (DE)

(72) Erfinder: **Eberhard, Jacob, Dr.**
90607 Rückersdorf-Strengenberg (DE)

(30) Priorität: **09.08.1997 DE 19734627**

(54) **Vorrichtung und Verfahren zur katalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffhaltigen Motorabgasen**

(57) Zur katalytischen Reduktion von NO_x in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel wird ein Kombinationsbauteil (6), bestehend aus Verdampfer, Gasmischer und Hydrolysekatalysator eingesetzt, dem durch Vorschaltung eines motornahen Vorkatalysators (3) und/oder durch Veränderung der katalytischen Beschichtung des Kombinationsbauteils (6) - zusätzlich zur Verdampfung, Strömungsmischung und katalytischen Hydrolyse - eine signifikante NO_x-Reduktionsaktivität aufgeprägt wird, womit der dem Kombinationsbauteil (6) nachgeschaltete Reduktionskatalysator (7) entlastet oder vollständig ersetzt wird.

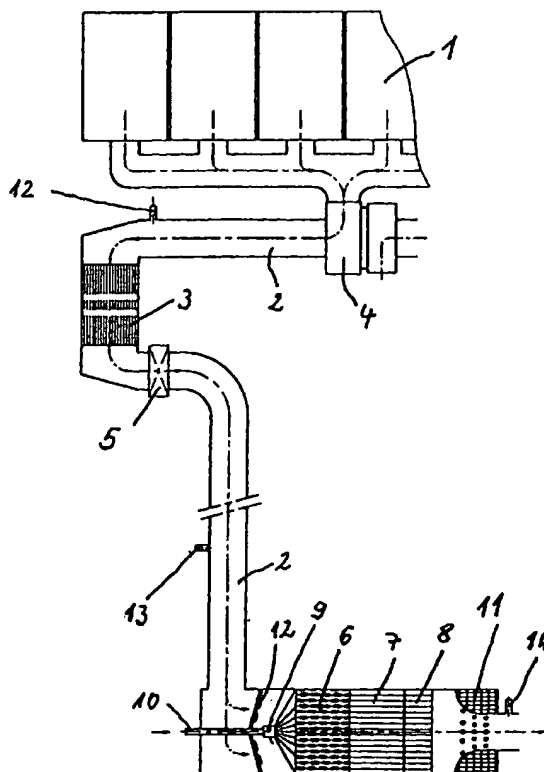


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur katalytischen NO_x -Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff, mit einem in einer Abgasleitung enthaltenen Reduktionskatalysator sowie einem Harnstoffbehälter, der mittels einer Zufuhreinrichtung mit dem Abgasstrom verbunden ist, wobei die Zufuhreinrichtung eine Sprühdüse aufweist, mit der eine flüssige Lösung von Harnstoff in Wasser oder ein Aerosol aus Harnstoffstaub und Luft (EP 0615 777 A1) auf einen Verdampfer, der als Strömungsmischer und Hydrolysekatalysator ausgebildet ist, fein versprüht werden kann.

[0002] Die Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel und eines Verdampfers, der als Strömungsmischer und Hydrolysekatalysator ausgebildet ist, ist in der EP 0487 886 B1 (Priorität vom 29.11.1990) und in der EP 0 555 746 A1 (Priorität vom 10.02.1992) der Anmelderin beschrieben.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Vorrichtung gemäß EP 0555 746 A1 dahingehend weiter zu entwickeln, daß daraus eine für den Fahrzeugeinbau notwendige weitere Verringerung des Raumbedarfs oder/und eine räumlich günstigere Aufteilung der Funktionsbausteine der Abgasnachbehandlungseinrichtung resultiert. Gleichzeitig soll der Arbeitstemperaturbereich der NO_x -Konvertierung erweitert und die Temperaturstabilität des Katalysatorsystems angehoben werden. Ziel ist die Absenkung der unteren Arbeitstemperaturgrenze von bisher 250 auf ca. 150/C und die Anhebung der oberen Temperaturgrenze von 550 auf ca. 650/C.

[0004] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Hauptanspruches gelöst.

Gemäß dem Hauptanspruch der Erfindung werden die in den Unteransprüchen ausgeführten Maßnahmen ergriffen, um dem Verdampfer, der als Strömungsmischer und Hydrolysekatalysator ausgebildet ist, zusätzlich NO_x -Reduktionsaktivität anzuerziehen, um damit den nachgeschalteten NO_x -Reduktionskatalysator zu entlasten, der damit in seiner Baugröße wesentlich reduziert werden kann. Damit kann den spezifischen Einbauverhältnissen bei Fahrzeugen besser entsprochen werden. Hierbei sollte in Betracht gezogen werden, daß die Verdampfung, Vermischung und Hydrolyse des Harnstoffs im Abgasstrom einen gewissen Mindestplatzbedarf erfordert, so daß die Möglichkeiten der Reduzierung der Baugröße des Verdampfers sehr begrenzt sind.

[0005] Gemäß der Ausgestaltung der Erfindung, Figur 1, wird die katalytische Reaktivität des NO_x gegenüber NH_3 durch die teilweise katalytische Oxidation des NO zu NO_2 an einem Vorkatalysator, der in Strömungsrichtung vor der Zufuhreinrichtung für Harnstoff angeordnet ist, angehoben. Als NO-Oxidationskatalysator wird in der in EP 0 283 913 A2 beschriebenen Weise ein Al_2O_3 -getragener Platinkatalysator mit hoher Pt-Beladung eingesetzt. In der EP 0 283 913 A2 wird beschrieben, daß durch Vorschaltung dieses Katalysators vor einem Reduktionskatalysator auf Basis $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ dessen bereits vorhandene hohe Reduktionsaktivität weiter angehoben werden kann. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Harnstoffverdampfeinrichtung, deren Oberfläche mit einer Abmischung aus V_2O_5 -freien Oxiden beschichtet und deren Reduktionsaktivität unterhalb 500/C nach der EP 0555 746 vernachlässigbar ist durch die Beaufschlagung mit NO_x , dessen NO_2 -Gehalt von 3-10% auf 30-70%, vorzugsweise 50%, mit dem vorgeschalteten Oxidationskatalysator angehoben wurde, eine signifikante NO_x -Reduktionsaktivität erzeugt wird.

[0006] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung werden zur katalytischen Beschichtung der Verdampfeinrichtung Mischoxide herangezogen, die auch ohne vorgeschalteten NO-Oxidationskatalysator eine Erhöhung und mit Vorkatalysator eine zusätzliche Erhöhung der NO_x -Reduktionsaktivität ermöglichen. Es sind dies Abmischungen von TiO_2 mit 3-25 Gew.-% Al_2O_3 , La_2O_3 , SiO_2 oder/und ZrO_2 , die zusätzlich 5-25 Gew.-% WO_3 , Nb_2O_5 oder/und Ta_2O_5 und 0,05 - 5 Gew.-% Vanadiumpentoxid, V_2O_5 , enthalten können und Abmischungen aus mindestens drei, vorzugsweise vier verschiedenen Oxiden enthalten. Einige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Im Gegensatz zu dem in der EP 0 283 913 A2 beschriebenen Zweikomponentenoxid $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (Vergleichsbeispiel Tab. 1) sind die erfindungsgemäßen Abmischungen bei Abgastemperaturen über 450/ C thermisch beständig. Für die Anwendung der NO_x -Reduktion im Diesellabgas ist eine Temperaturbeständigkeit der Katalysatoren bis 650/C erforderlich. Diese Beständigkeit wird von den Katalysatorbeschichtungsmassen I bis VII gezeigt, die ihre hohen BET-Oberflächen von >75 m²/g bei 650/C behalten, während beim Vergleichskatalysator unter diesen Bedingungen die BET-Oberfläche auf 5m²/g zurückgeht (Tabelle 1).

Die Ausführungsbeispiele 1 - 5 und das Vergleichsbeispiel 1 sind das Ergebnis von Modellgasuntersuchungen in einer Testapparatur, die in Figur 2 dargestellt ist.

Ausführungsbeispiel 1:

[0007] Die Versuchseinrichtung für Modellgasuntersuchungen ist in Fig. 2 gezeigt. In Teil 1 der Versuchseinrichtung befindet sich in einem heizbaren Quarzrohr 8 mit NW 38 eine Keramikwabe 1 mit 400cpsi - Zellteilung, beschichtet mit von stabilisiertem Al_2O_3 - getragenen Platinoxid, PtO_x , 50g Pt/ft²; Hersteller: Degussa, Typ ND 99 (Vorkatalysator). Der Vorkatalysator 1 wird mit einem Modellgas der Zusammensetzung entsprechend Abgas A (Tabelle 2) bei 300/C und einer Raumgeschwindigkeit von 60.000 h⁻¹ beaufschlagt. Nach dem Vorkatalysator vor Eintritt in den Teil II des Reak-

tors wird die Zusammensetzung von Abgas B (Tabelle 2) festgestellt.

[0008] Im Teil 2 befindet sich die Zuführung für eine Harnstoffwasserlösung 3 mit einer Sprühdüse 4 und der Verdampfer für Harnstoff, ausgebildet als Strömungsmischer und Hydrolysekatalysator 2,2' ebenfalls in einem Quarzrohr 8 mit NW 38 in der Ausführung als geschlitzter Metallträger, Hersteller: Emitec Typ SQ, heizbar auf Temperaturen zwischen 200 und 600°C. Die Raumgeschwindigkeit beträgt bei den beiden hintereinandergeschalteten Waben 2 und 2' 15.000 und 30.000 h⁻¹ bei der Wabe 2.

Ausführungsbeispiel 2:

[0009] Der Verdampfer (2, 2') wird nach EP 0 487 886 B1 und EP 0 555 746 A1 mit einer Abmischung aus TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ und/oder WO₃ beschichtet (Tabelle 1: Katalysatorbeschichtungsmassen I - III) und in den Reaktor Teil II eingebaut. Nach Beaufschlagung des Verdampfers mit Modell-Abgas A werden bei 200-600°C die in der Tabelle 3 (RG 15.000h⁻¹) und Tabelle 4 (RG 30.000h⁻¹) aufgelisteten NO_x-Konvertierungsraten registriert.

Ausführungsbeispiel 3:

[0010] Durch Vorschalten des Reaktorteils I wird ein Modellabgas mit der Zusammensetzung B erzeugt und zusammen mit dem eingedüsten Harnstoff über den Verdampfer (2, 2') geleitet. Die gemessenen Konvertierungsraten sind in den Tabellen 3 und 4 aufgelistet.

Ausführungsbeispiel 4:

[0011] Der Verdampfer 2, 2' wird mit Mischoxiden der Zusammensetzung IV (Hersteller: Rhone-Poulenc), V und VI (hergestellt aus dem Mischoxid mit der Zusammensetzung III von Rhone-Poulenc durch Imprägnieren mit den berechneten Mengen Ammoniumvanadatlösung, Trocknen und 2h Kalzinieren bei 700°C), VI (hergestellt durch Imprägnieren des Mischoxids mit der Zusammensetzung IV von Rhone-Poulenc mit der berechneten Menge Ammoniumvanadatlösung, Trocknen und 2h Kalzinieren bei 700°C) beschichtet und in Teil II des Reaktors, Figur 2, eingebaut. Nach Beaufschlagung des Verdampfers mit Modell-Abgas A und Eindüsung von Harnstoff werden bei 200-600°C NO_x-Konvertierungsraten gemessen, die in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben sind.

Ausführungsbeispiel 5:

[0012] Durch Vorschalten des Reaktorteils I wird ein Modellabgas mit der Zusammensetzung B erzeugt und dieses bei gleichzeitiger Eindüsung von Harnstoff über den Verdampfer 2, 2' geleitet, der mit Mischoxiden nach Ausführungsbeispiel 4 beschichtet ist. Die gemessenen NO_x-Konvertierungsraten sind in der Tabelle 3 gezeigt. Wird nur der Verdampfer 2 eingesetzt, verdoppelt sich die Raumgeschwindigkeit und es werden die in Tabelle 4 aufgelisteten NO_x-Konvertierungsraten erreicht.

Vergleichsbeispiel 1:

[0013] Der Verdampfer 2,2' wird gemäß EP 0 283 913 A2 mit einem Mischoxid, bestehend aus 95% TiO₂ und 5% V₂O₅ beschichtet und bei 700°C 2h kalziniert. Weder mit Abgas A oder B konnte eine NO_x-Konvertierung >10% zwischen 200 und 600°C festgestellt werden. Die BET-Oberfläche des V₂O₅/TiO₂-Mischoxids betrug nach der Kalzinierung lediglich 5 m²/g und das Porenvolumen war auf <10% vermindert. Vergl. Tab. 1.

[0014] Die Ergebnisse der Modellgasversuche zeigen, dass die erfindungsgemäßen Ausführungen generell höhere NO_x-Reduktionsaktivitäten bei Temperaturen unter 300 und über 500°C besitzen, verglichen mit dem Stand der Technik.

[0015] Die Ausführungsbeispiele 6 und 7 und das Vergleichsbeispiel 2 sind das Ergebnis von Untersuchungen im realen Dieselabgas an einem Motorenprüfstand, dessen Aufbau schematisch in Figur 1 wiedergegeben ist. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Ausführungsbeispiel 6:

[0016] Zur Abgaserzeugung dient ein 12-Sechszylinder-Dieselmotor in Euro 2-Ausführung, Typ MAN 2866 LF20. Der eingesetzte Dieselmotortreibstoff hatte einen Schwefelmassenanteil von 50 ppm. Der Betrieb des Motors erfolgte im 13-Stufentest nach 88/77/EWG. Die NO_x-Emission des Motors betrug 6,6 g/kWh und der max. Abgasvolumenstrom 1450 Nm³/h.

[0017] Als Reduktionsmittel wurde eine 32,5%ige Lösung von Harnstoff in Wasser mit der in der EP 0 555 746 A1 in

Figur 1 gezeigten Einrichtung zur NO_x-Reduktion aufgesprüht.

[0018] Im Rahmen von Ausführungsbeispiel 6 wurde in 3 Ausführungsformen jeweils ein Vorkatalysator 3 und ein Verdampfer 6 eingesetzt, siehe Tabelle 5. Als Ergebnis der Abgasnachbehandlung wurde bei dem System 6/1 eine NO_x-Konvertierung von 38% erreicht.

- 5 [0019] Im Ausführungsbeispiel 6/2 wurde dem System 6/1 ein Reduktionskatalysator 7 (Degussa Typ S11 mit V₂O₅ und WO₃ als Aktivkomponenten) mit 12 l Volumen nachgeschaltet. Damit konnte die NO_x-Konvertierung auf 65% erhöht werden. Im Beispiel 6/3 wurde zusätzlich ein NH₃-Sperrkatalysator 8 angefügt und damit bei vernachlässigbar keinem NH₃-Schlupf der NO_x-Umsatz auf 70% gesteigert.

10 Ausführungsbeispiel 7:

[0020] Es wurden bis auf die Beschichtung des Verdampfers mit Ausführungsbeispiel 6 identische Versuchsbedingungen eingehalten.

- 15 [0021] Der Verdampfer 6 wurde zusätzlich mit 10 Gew.-% WO₃ imprägniert, indem die Beschichtung vom Typ H 02 (Degussa), bestehend aus Mischoxiden im System TiO₂/SiO₂/Al₂O₃ mit 180g/l Beladung mehrmals mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumwolframat behandelt und bei 700/C 2h kalziniert, bis die Washcoatbeladung auf 200g/l angestiegen war. Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen einen deutlichen Anstieg der NO_x-Konvertierung im Vergleich zum Beispiel 6.

20 Vergleichsbeispiel 2:

- [0022] Die Tests wurden ohne Vorkatalysator ausgeführt. Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, daß ohne Vorkatalysator die NO_x-Konvertierungsraten deutlich geringer ausfallen. Im Vergleichsbeispiel 2/3 werden insgesamt 54l Kat.-Volumen benötigt um die gleiche NO_x-Konvertierung zu realisieren, wie beim Ausführungsbeispiel 2/3 mit einem
25 Kat.volumen von 38l.

Ausführungsbeispiel 8:

- [0023] Die Komponenten dieses Nachbehandlungssystems sind in Tabelle 6 zusammengestellt. In allen Varianten wurde ein Vorkat 3 eingesetzt und auf einen Reduktionskatalysator 7 verzichtet. Die Beschichtung des Verdampfers 6 ist identisch mit der im Ausführungsbeispiel 7 eingesetzten Beschichtung. In der Variante 1 wurde das Volumen des Verdampfers 6 von 12l auf 24l verdoppelt (Figur 3) und eine NO_x-Konvertierung (Tabelle 6) erreicht, die etwas höher liegt, als im Ausführungsbeispiel 7, Variante 2, mit Einsatz eines Reduktionskatalysators ermittelt wurde. Bei Nachschaltung eines NH₃-Sperrkats kann in der Variante 3 das Volumen des Verdampfers 6 auf 18l reduziert werden. Trotz-
35 dem wird noch eine NO_x-Konvertierung von 80% erreicht (Tabelle 6). Mit diesem Ausführungsbeispiel wird gezeigt, daß in einem System zur katalytischen NO_x-Reduktion mit Harnstoff als Reduktionsmittel vorteilhaft allein durch einen entsprechend ausgestalteten Verdampfer 6 die erforderliche NO_x-Reduktionsaktivität erbracht werden kann.

40

45

50

55

Tabelle 1

Katalysatorbe- schichtungsmasse	Zusammensetzung (Gew.-%)						BET-Oberfläche (m ² /g) Kalzinier Temperatur: 700 °C, 2 h
	TiO ₂	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	SiO ₂	WO ₃	V ₂ O ₅	
I	85	15	-	-	-	-	83
II	75	15	-	10	-	-	86
III	80	-	-	10	10	-	132
IV	80	-	10	-	10	-	80
V	79	-	-	10	10	1	120
VI	79	-	10	-	10	1	76
VII	78	-	-	10	10	2	102
Vergleichs- katalysator	95	-	-	-	-	5	5

*am EP 0283 913

Tabelle 2

Zusammen- setzung	Abgas A	Abgas B nach Vorkat	Abgas B + Harnstoff	Abgas C z.B. bei einer NO _x - Konvertierung von 90 %
NO _x (ppm)	900	900	900	90
NO (ppm)	870	510	510	90
NO ₂ (ppm)	30	390	390	-
SO ₂ (ppm)	2	1	1	1
SO ₃ (ppm)	0	1	1	1**
H ₂ O (%)	4,8	4,8	4,8	4,8
O ₂ (%)	5,7	5,7	5,7	5,7
N ₂ Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Harnstoff (ppm)	-	-	450*	-
NH ₃ (ppm)	-	-	-	90

*entspricht 900 ppm NH₃**gebunden als (NH₄)₂SO₄

Tabelle 3

Katalysatorbe- schichtungsmasse	Abgas	NO _x -Konvertierung (%) bei Reaktionstemperatur (°C)				
		Raumgeschwindigkeit: 15.000 h ⁻¹ (2 Katalysatorwaben: 2 + 2')				
		200	300	400	500	600
I	A	5	5	10	20	57
	B	30	57	58	75	77
II	A	5	7	12	23	60
	B	31	60	62	76	78
III	A	5	6	62	90	87
	B	32	78	95	96	87
IV	A	5	7	51	85	90
	B	31	75	94	95	93

Tabelle 4

Katalysatorbe- schichtungsmasse	Abgas	NO _x -Konvertierung (%) bei Reaktionstemperatur (°C)				
		Raumgeschwindigkeit: 30.000 h ⁻¹ (1 Katalysatorwabe: 2)				
		200	300	400	500	600
I	A	2	3	7	15	38
	B	29	55	56	72	72
II	A	2	4	9	17	42
	B	30	57	60	74	75
III	A	3	4	47	71	68
	B	30	57	60	74	75
IV	A	3	5	45	67	67
	B	28	68	88	89	89
V	A	60	88	89	84	79
	B	80	89	89	80	70
VI	A	63	89	87	72	61
	B	81	89	86	71	60
VII	A	65	90	88	70	55
	B	80	89	85	69	52

Tabelle 5

NO_x-Konvertierung im Test 88/77/EWG

Beispiel Nr.	Vorkat.		Verdampfer		Reduktionskat.		NH ₃ -Sperrkat.		NO _x -Konvertierung (%)	Max. NH ₃ - Schlupf (ppm)
	3	(8 l)	6	(12 l)	7	(12 - 36 l)	8	(6 l)		
Ausführung 6	1	+	+	-	-	-	-	-	38	45
	2	+	+	12 l	-	-	-	-	65	10
	3	+	+	12 l	+	-	-	-	70	< 5
Ausführung 7	1	+	+	-	-	-	-	-	63	25
	2	+	+	12 l	-	-	-	-	75	< 5
	3	+	+	12 l	+	-	-	-	80	< 5
Vergleich 2	1	-	+	-	-	-	-	-	5	> 100
	2	-	+	12 l	-	-	-	-	48	30
	3	-	+	36 l	+	-	-	-	80	< 5

Tabelle 6 NO_x-Konvertierung im Test 88/77/EWG
Ausführungsbeispiel 8

Variante	Vorkat 3 (8 l)	Verdampfer 6	NH ₃ -Sperrkat 8 (6 l)	NO _x -Konvertierung (%)	max. NH ₃ -Schlupf (ppm)
1	+	24 l	-	77	# 5
2	+	24 l	+	83	# 5
3	+	18 l	+	80	# 5

Legende Fig. 1

[0024]

- 1 Dieselmotor MAN D 2876 LF 20 (400 PS)
- 2 Abgasleitung
- 3 NO-Oxidationskatalysator Degussa ND 99 50 g Pt/ft³, 400 cpsi, Volumen: 8 l
- 4 Abgasturbolader
- 5 Abgasklappe
- 6 Verdampfer, ausgebildet als Strömungsmischer und Hydrolysekatalysator, Degussa H 02 TiO₂/SiO₂/Al₂O₃, 150

cpsi, Träger: Emitec SQ Volumen: 12 l

- 7 Reduktionskatalysator (optional)
- 8 NH_3 -Sperrkatalysator (optional)
- 9 Harnstoffsprühdüse,
- 10 Zuleitung für Harnstoffwasser-Preßluft-Aerosol
- 11 Schalldämpfer
- 12 Meßstutzen für Abgas A
- 13 Meßstutzen für Abgas B
- 14 Meßstutzen für Abgas C

Legende Fig. 2

[0025]

- 1 NO-Oxidationskatalysator Degussa DN 99, 400 cpsi 50 g Pt/ft³, RG 60.000 h⁻¹
- 2 Verdampfer/Mischer/Hydrolysekatalysator (Emitec SQ-Träger, 150 cpsi) mit Beschichtungen 150 - 200 g/l der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 RG 30.000 h⁻¹
- 2' wie 2 für RG 15.000 h⁻¹ (2 + 2' hintereinandergeschaltet)
- 3 Harnstoffwasser-Luft-Aerosol-Zufuhr
- 4 Sprühdüse
- 5 Ofen (300 °C)
- 6 Ofen (200 - 600 °C)
- 7 Flanschverbindung
- 8 Quarzrohr
- 9 Meßstutzen für Abgas A
- 10 Meßstutzen für Abgas B
- 11 Meßstutzen für Abgas C

Legende Fig. 3

[0026]

- 6 Verdampfer, ausgebildet als Strömungsmischer und Hydrolysekatalysator, Degussa H 02 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 150 cpsi, Träger: Emitec SQ Volumen: 12 l
- 6' dto. 12 l (Varianten 1 und 2), 6 l (Variante 3)
- 8 NH_3 -Sperrkatalysator (Varianten 2 und 3))
- 9 Harnstoffsprühdüse
- 10 Zuleitung für Harnstoffwasser-Preßluft-Aerosol
- 11 Schalldämpfer
- 13 Meßstutzen für Abgas B
- 14 Meßstutzen für Abgas C

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur katalytischen NO_x -Reduktion in sauerstoffhaltigen Motorabgasen unter Anwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel, mit einem in der Abgasführung enthaltenen Reduktionskatalysator (7) und einem bekannten Verdampfer (6), der als Strömungsmischer und Hydrolysekatalysator ausgebildet ist und in dem Harnstoff zu Ammoniak (NH_3) und (CO_2) hydrolysiert wird, wobei die Oberfläche des Verdampfers (6) mit einer Abmischung aus Titandioxid TiO_2 , Aluminiumoxid Al_2O_3 , Siliciumoxid SiO_2 , Zirkondioxid ZrO_2 , Diniobpentoxid Nb_2O_5 , Ditantalpentoxid Ta_2O_5 , Wolframtrioxid WO_3 und/oder H-Zeolithe beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß dem Verdampfer (6) zusätzlich zur Strömungsmischung und katalytischen Hydrolyseaktivität, eine signifikante NO_x -Reduktionsaktivität aufgeprägt ist, um damit den nachgeschalteten Reduktionskatalysator (7) zu entlasten oder vollständig zu ersetzen und einen Arbeitstemperaturbereich der NO_x -Reduktion von 150-650°C zu schaffen.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Zufuhreinrichtung für Harnstoff (9, 10) und vor dem Verdampfer (6) ein motornah angeordneter NO-Oxidationskatalysator (3) als Vorkatalysator (3) vorgesehen ist, um die Reaktivität des NO_x durch Erhöhung des NO_2 -Anteils, das im Rohabgas des NO_x mit 3-10% vorhanden ist, auf 30 70% anzuheben und dadurch mit dem Verdampfer (6) eine signifikant verbesserte katalytische NO_x -

Reduktionsaktivität zu erzeugen.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur katalytischen Beschichtung des Verdampfers (6) Mischoxide in einer Abmischung von TiO_2 mit 3-25Gewichts-% Al_2O_3 , La_2O_3 , SiO_2 oder/und ZrO_2 , die zusätzlich 5-25% Gew.-% WO_3 , Nb_2O_5 oder/und Ta_2O_5 und 0,05-5% Vanadiumpentoxid V_2O_5 , enthalten können, herangezogen werden, die auch ohne Vorkatalysator eine deutliche Erhöhung der NO_x -Reduktionsaktivität ermöglichen.
4. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur katalytischen Beschichtung des Verdampfers (6) Mischoxide in einer Abmischung von TiO_2 mit 3-25Gewichts-% Al_2O_3 , La_2O_3 , SiO_2 oder/und ZrO_2 , die zusätzlich 5-25% Gew.-% WO_3 , Nb_2O_5 oder/und Ta_2O_5 und 0,05-5% Vanadiumpentoxid V_2O_5 , enthalten können, herangezogen werden, die mit Vorkatalysator eine deutliche Erhöhung der NO_x -Reduktionsaktivität ermöglichen.
5. Vorrichtung nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischoxide für die katalytischen Beschichtungen des Verdampfers eine BET-Oberfläche von 20-200 m^2/g besitzen, die bei Temperaturen bis 650°C stabil bleiben.
6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischoxide für die katalytischen Beschichtungen des Verdampfers ein Porenvolumen von 15-60% besitzen, und bei Temperaturen bis 650°C stabil bleiben.
7. Verfahren zur katalytischen NO_x -Reduktion in sauerstoffhaltigen Motorabgasen unter Anwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des Verdampfers (6) so ausgebildet ist, daß dem Verdampfer (6) eine signifikante NO_x -Reduktionsaktivität aufgeprägt ist, um einen nachgeschalteten Reduktionskatalysator (7) zu entlasten oder vollständig zu ersetzen und einen Arbeitstemperaturbereich der NO_x -Reduktion von 150 bis 650°C zu schaffen.
8. Verfahren zur katalytischen NO_x -Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß ein NO-Oxidationskatalysator (3) als Vorkatalysator (3) nach der Abgasturbine (4) und vor der Stelle der Harnstoffeintragung (9, 10) angeordnet ist, die Reaktivität des NO_x durch Erhöhung des NO_2 -Anteils im Rohabgas erhöht und damit die NO_x -Reduktionsaktivität im nachgeschalteten Verdampfer (6) dessen Beschichtung aus einer Abmischung aus Titandioxid TiO_2 , Aluminiumoxid Al_2O_3 , Siliciumoxid SiO_2 , Zirkondioxid ZrO_2 , Diniobpentoxid Nb_2O_5 , Ditantalpentoxid Ta_2O_5 , Wolframtrioxid WO_3 und/oder H-Zeolithe besteht, wesentlich erhöht.
9. Verfahren zur katalytischen NO_x -Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des Verdampfers (6) aus Mischoxiden in einer Abmischung von TiO_2 mit 3-25Gewichts-% Al_2O_3 , La_2O_3 , SiO_2 oder/und ZrO_2 , die zusätzlich 5-25% Gew.-% WO_3 , Nb_2O_5 oder/und Ta_2O_5 und 0,05-5% Vanadiumpentoxid V_2O_5 , enthalten können, besteht, und daß ohne Vorkatalysator (3) und ohne Reduktionskatalysator (7) und unter Hinzufügen eines weiteren Verdampfers (6'), der die gleiche Beschichtung wie Verdampfer (6) hat, eine deutliche Erhöhung der NO_x -Reduktionsaktivität erreicht wird.

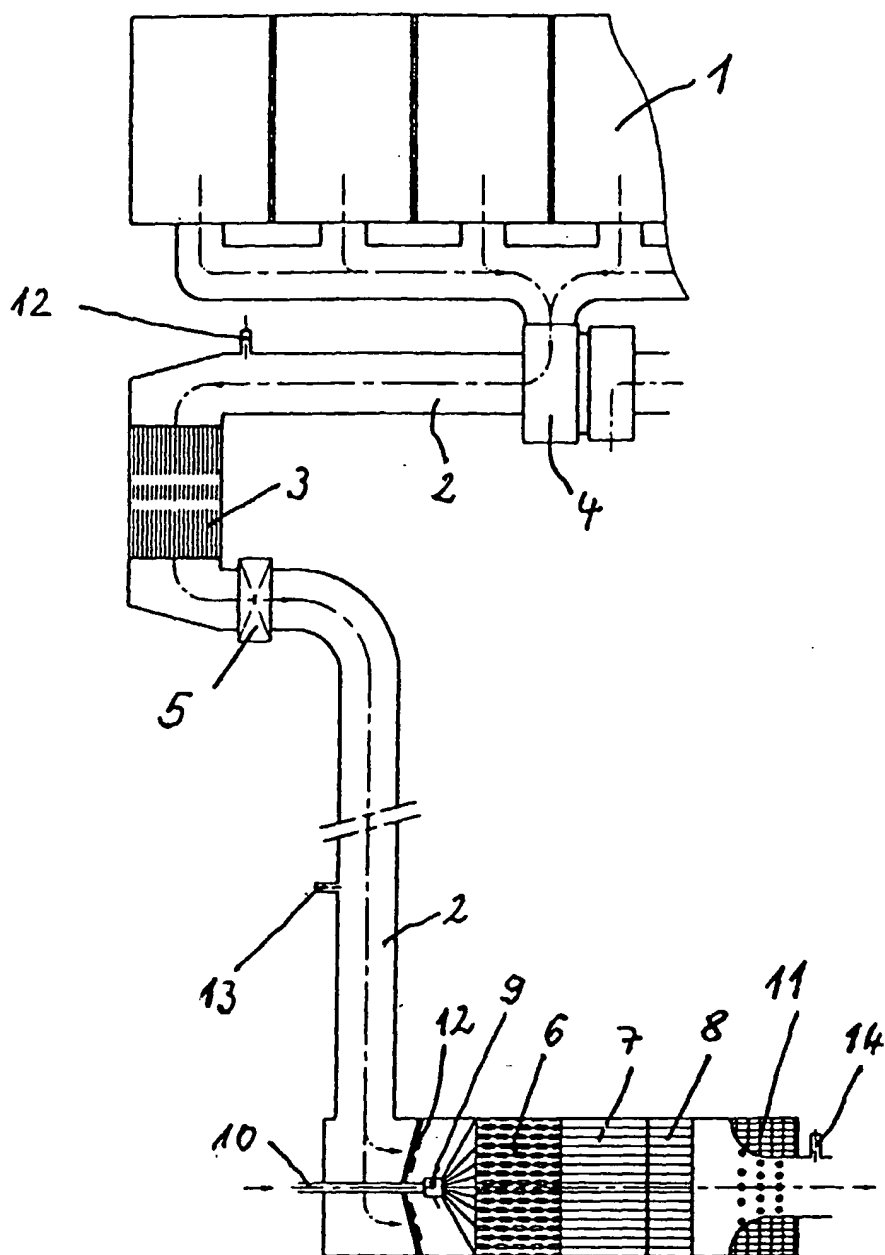


Fig. 1

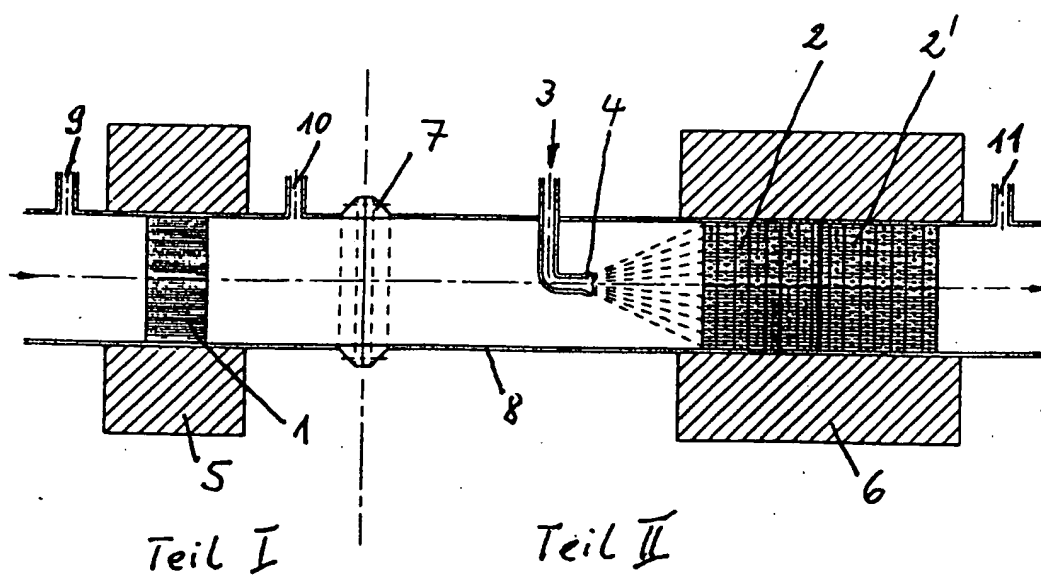


Fig. 2

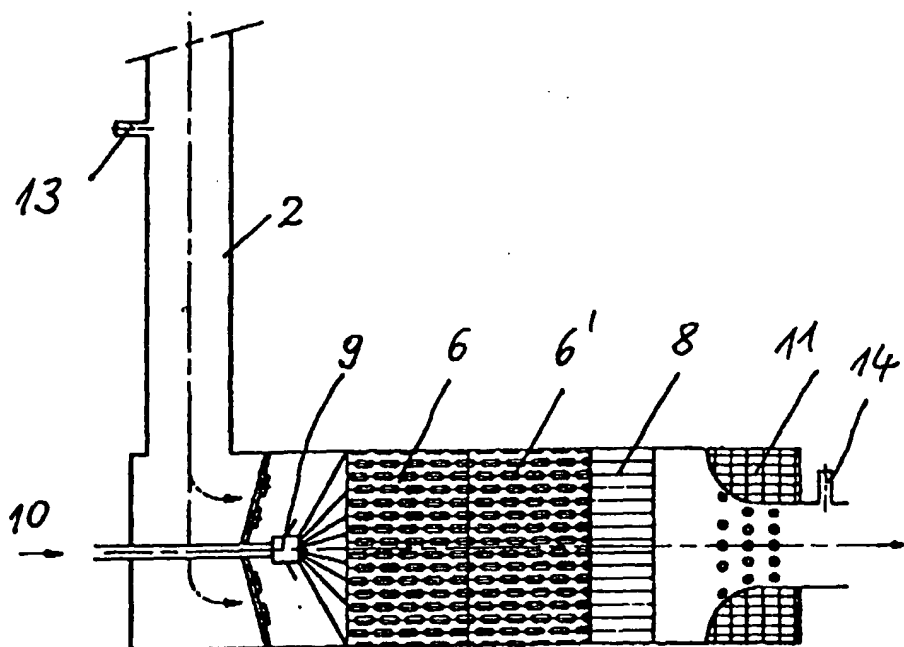


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 1235

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 468 919 A (SULZER AG) 29. Januar 1992 * Seite 1, Zeile 8 - Zeile 9 * * Seite 1, Zeile 47 - Zeile 48 * * Seite 2, Zeile 24 - Zeile 42; Abbildungen *	1,7,9	B01D53/94 F01N3/20
Y	---	2-5,8	
Y,D	EP 0 555 746 A (MAN NUTZFAHRZEUGE AG) 18. August 1993 * Seite 3, Zeile 15 - Zeile 28 * * Seite 5, Zeile 3 - Zeile 10; Ansprüche 7-9; Abbildungen 1-3; Beispiel 12 *	3-5	
Y,D	EP 0 283 913 A (GRACE W R & CO) 28. September 1988 * Zusammenfassung *	2,8	
A	DE 43 13 393 A (SIEMENS AG) 13. Oktober 1994 * Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 12; Abbildungen *	1,3,4, 7-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01D F01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 18. November 1998	Prüfer Eijkenboom, A
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (PdtCC3)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 1235

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-11-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0468919 A	29-01-1992	CN 1058451 A,B	05-02-1992
		DE 59101316 D	11-05-1994
		DK 468919 T	02-05-1994
		ES 2051103 T	01-06-1994
		FI 912662 A	28-01-1992
		JP 4232324 A	20-08-1992
		NO 180500 B	20-01-1997
		PL 167755 B	31-10-1995
		US 5209062 A	11-05-1993
EP 0555746 A	18-08-1993	DE 4203807 A	12-08-1993
		AT 157901 T	15-09-1997
		DE 59307293 D	16-10-1997
EP 0283913 A	28-09-1988	US 4912776 A	27-03-1990
		AU 1350988 A	22-09-1988
		DE 3877229 A	18-02-1993
		JP 63236522 A	03-10-1988
DE 4313393 A	13-10-1994	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82